

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭56—59900

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 14 C 3/08

識別記号

府内整理番号  
7327—4F

⑯ 公開 昭和56年(1981)5月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ④皮革の製造方法

②特 願 昭55—115782

②出 願 昭55(1980)8月22日

優先権主張 ③1979年8月24日③米国(U.S.)  
①69470⑦發明者 ウィリアム・クラーク・ペイア  
ー  
アメリカ合衆国ニュージャージー  
一州ショート・ヒルズ・アパー  
トメント3ジー3モリス・ター  
ンパイク806⑦發明者 ジェームス・ジョン・ホーダー<sup>1</sup>  
アメリカ合衆国ペンシルバニア  
州ドイルスタウン・アール・デ  
イー1フェリー・ロード1133  
⑦出願人 ローム・アンド・ハース・コン  
パニー  
アメリカ合衆国ペンシルバニア  
州フィラデルフィア・インディ  
ペンデンス・モール・ウエスト  
(番地なし)  
⑦代理人 弁理士 浅村皓 外4名

## 明細書

## 1. 発明の名称

皮革の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 航の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケー  
スに用いるに適する改良されたなめし革を製造す  
るに際し、1) 錫漬け処理を施した原皮、戻し処理を施し  
た原皮および石灰漬け処理を施した原皮からなる  
群から選ばれる1枚の湿潤原皮を準備し、2) 工程1)で準備された原皮の内調節を行な  
い、4.5～5.5の範囲内の原皮の内を得るように  
し、3) 工程2)からの原皮の内を4.5～5.5に設定  
および維持しながら、アクリル酸、メタクリル  
酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、なら  
びにアクリル酸およびメタクリル酸からなる群か  
ら選ばれる少くとも一員の大割合とアクリル酸の  
アルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキル  
エステルからなる群から選ばれる少くとも一員の

小割合との混合物からなる群から選ばれる少くとも一員と一部酰化された不飽和乾性油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの水性分散液または母液からなる第1なめし用組成物を、原皮の最初の湿润重量基準で1～50重量%用いて、原皮に該組成物が浸透するまで原皮を処理し、  
 4) 工程3)からの原皮の内を1.5～3.3に調節して第1なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第2なめし処理に最適の内を得るようにし、  
 5) 工程4)からの原皮の内を1～3.3に設定および維持しながら、原皮が所望程度になめされるまで、ショルレンマー尺度で計算して0～4.5もの塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物(ジルコニウムなめし用化合物の量は、原皮の最初の湿润重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約1.8～6.6多の量のジルコニウムとするに充分であること)からなる第2なめし用組成物を、原皮の最初の湿润重量を基準にして5.5～20重量%用いて原皮を処理し、  
 6) 弱塩基の水溶液をなめし浴に加えて、工程

5) からのなめされた原皮を由 5.5 ~ 5% 中和し、そして

6) 工程 6) からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし原皮を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各段階を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とする、多段浴式皮革なめし法。

(2) 原皮が、馬革、牛革、羊皮、山羊皮および豚皮からなる群から選ばれる上記(1)に記載の方法。

(3) 原皮が牛革である上記(2)に記載の方法。

(4) 原皮が屠牛の革である上記(3)に記載の方法。

(5) 第 1 なめし用組成物については、その使用量が原皮の最初の浸潤重量を基準にして 3.5 ~ 10 重量% であつて、アクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少くとも一員 8.0 ~ 9.0 重量部と一部硫酸化された乾性油からなる群から選ばれる少くとも一員 2.0 ~ 1.0 重量部とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの分散液または溶液 5 ~ 40 重量% を含む水性分散液または

溶液からなり、そして第 2 なめし用組成物については、その使用量が原皮の最初の浸潤重量を基準にして 7 ~ 20 重量% であつて、約 0.6 の堿基性度を有するジルコニウムなめし用化合物からなり、ジルコニウムなめし用化合物の量が、原皮の最初の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約 2.3 ~ 6.6 % の量のジルコニウムとするに充分である上記(1)に記載の方法。

(6) 原皮が屠牛の革であり、第 1 なめし用組成物が、約 9.0 重量部のメタクリル酸と約 1.0 重量部の硫酸化ヒマシ油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの固形分 4.0 % 水溶液を 7.5 重量% 含有し、そして第 2 なめし用組成物が、酸化物として計算して 3.3 % のジルコニウムを含む硫酸ジルコニウムなめし用化合物を 1.2 重量% 含有する上記(5)に記載の方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、靴の底革、ベルトおよび袋紐、ならびにバッグおよびトートバッグ用に選ぶかねし革の改良された製造方法である。  
〔平行翻訳〕

(7) 靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケースに用いるに適する改良されたなめし革を製造するに際し、

1) 腸剥け処理を施した原皮、戻し処理を施した原皮および石灰剥け処理を施した原皮からなる群から選ばれる 1 枚の湿潤原皮を準備し。

2) 工程 1) で準備された原皮の pH 調節を行ない、4.5 ~ 5.5 の範囲内の原皮の pH を得るようにして。

3) 工程 2) からの原皮の pH を 4.5 ~ 5.5 に設定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少くとも一員の大割合とアクリル酸のアルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキルエステルからなる群から選ばれる少くとも一員の小割合との混合物からなる群から選ばれる少くとも一員と一部硫酸化された不飽和乾性油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液からなる第 1 なめし用組成物を、

原皮の最初の浸潤重量基準で 1 ~ 5.0 重量% を用いて、原皮に該組成物が浸透するまで原皮を処理し。

4) 工程 3) からの原皮の pH を 1.5 ~ 3.3 に調節して第 1 なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第 2 なめし処理に最適の pH を得るようにし、

5) 工程 4) からの原皮の pH を 1 ~ 3.3 に設定および維持しながら、原皮が所望程度になめされるまで、緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物または緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物およびショルレンジャー尺度で計算して 0 ~ 4.5 % の堿基性度を有するジルコニウムなめし用化合物の混合物(緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはそれとジルコニウムなめし用化合物との混合物の量は、原皮の最初の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約 1.8 ~ 6.6 % の量のアルミニウムまたはアルミニウムとジルコニウムとの混合物とするのに充分であること)から選ばれた第 2 なめし用組成物を、原皮の最初の浸潤重量を基準にして 5.5 ~ 20 重量% を用いて原皮を処理し。

6) 硫塩基の水溶液をなめし浴に加えて、工程5)からのなめされた原皮をPH3.5~5に中和し、そして

7) 工程6)からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし原皮を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各段階を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とする、多段階式皮革なめし法。

(8) 車の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケースに用いられるに適する改良されたなめし革を製造するに限る。

1) 漬け処理を施した原皮、戻し処理を施した原皮および石灰漬け処理を施した原皮からなる群から選ばれる1枚の浸潤原皮を準備し。

2) 工程1)で基準された原皮のPH調節を行い、4.5~5.5の範囲内の原皮のPHを得るようにし。

3) 工程2)からの原皮のPHを4.5~5.5に設定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル酸またはアクリル酸とメタクリル酸との混合物か

らなる群から選ばれた单量体から実質的になる单量体混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液の5~40重量%を含む水性分散液または溶液からなる第1なめし用組成物を、原皮の最初の浸潤重量基準で1~50重量%を用いて、原皮に該組成物が浸透するまで原皮を処理し。

4) 工程3)からの原皮のPHを1.5~3.3に調節して第1なめし用組成物を使い果たし、かつ、次の第2なめし処理に最適のPHを得るようにし。

5) 工程4)からの原皮のPHを1~3.3に設定および維持しながら、原皮が所定程度になめされるまで、ショルレンジャー尺度で計算して0~45%の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物または緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはジルコニウムなめし用化合物と緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはジルコニウムなめし用化合物との混合物(ジルコニウムなめし用化合物または緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物またはジルコニウムなめし用化合物と緩衝された硫酸アルミニウムなめし用化合物との混合物の量は、原皮の最初

の浸潤重量を基準にして、酸化物として計算して重量で約1.8~6.6%のジルコニウム、アルミニウムまたはジルコニウムとアルミニウムとの混合物とするのに充分であること)から選ばれた第2なめし用組成物を、原皮の最初の浸潤重量を基準にして5.5~20重量%を用いて原皮を処理し。

6) 硫塩基の水溶液をなめし浴に加えて、工程5)からのなめされた原皮をPH3.5~5に中和し、そして

7) 工程6)からのなめされた原皮を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし原皮を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた原皮を常法によつて乾燥する各段階を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とする、多段階式皮革なめし法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、靴の底革、ベルトおよび皮紐、ならびにバッグおよびケース用に適するなめし革の改良された製造方法に関する。

なお、本特許出願は、1979年8月24日に

出版されたアメリカ合衆国特許出版  
第6,947,040号のCIP出版である。

各種の皮革類のなめしが、植物性なめし用組成物、動物性なめし剤、例えはクロムおよびジルコニウムなめし用化合物、および合成なめし用組成物〔シンタン(syntan)〕を包含する各種のなめし剤の通用により実施可能であることは、すでに公知である。植物性のなめし用組成物は、雄牛革からの靴底革、雄牛革からの室内家具および外装用皮革、仔牛の皮からの手袋用皮革等のごとき種々の生成なめし革の製造に、良好な効果を示してはいるが、当技術分野においては、耐摩耗性が改善され、水で抽出される物質量が低減し、強度が向上され、加工が容易で、化学薬品に対する抵抗性が改善され、そのうえ例えは、天然のなめし用抽出物およびフェノール性なめし剤のごとき有毒ななめし用物質の使用排除およびなめし時間の短縮化が得られるような、改良された製品皮革およびその製造が依然として發達されている。

Hau および Somerville による米国特許第 2826477 号明細書に開示されているようなジルコニウム塩の使用により、ジルコニウム系

特開昭56- 59900(4)  
なめし剤の使用に付随することが従来から知られていた欠点のいくつかが克服された。

アクリル系のなめし剤は、多くの目的に適するが、これを用いると皮革の組織にもろさ(brilleness)とひび割れ(crackiness)が生じ、かつ、なめし剤の浸透が不定となる欠点がある。Rau による米国特許第 3408319 号明細書には、アクリル酸とメタクリル酸とそれらの混合物からの単位を含む合成アクリルポリマー性なめし剤の使用による改良効果が開示されており、それによると、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と酰酸化不飽和酸性油とを共重合させて作つたなめし用組成物を用いることにより、皮革の組織にもろさとひびわれとが生じる欠点が克服されている。該特許明細書、第 3 頁、第 21~22 行には、その特許の化合物を用いるなめし処理について、「このなめし処理の後、鉱物性のなめし、植物性のなめし、または合成なめし剤による処理を行ない得る」と概略的に記載されている。その第 3~5 頁に記載されている実施例 2、4、

6、および 10 において、单一なめし剤として開示されている合成コポリマー性なめし用組成物を用い、成膜処理した仔牛の皮をなめして白色の製品皮革が得られると記載している。実施例 8 の説明によると、成膜処理した仔牛皮を予備なめしした後、塩基性硫酸ジルコニウムでなめし処理を行なつてはいる。しかしながら、該特許の実施例 8 のごとくなめした比較的薄手の仔牛皮は、例えは壁紙の夜会用の靴の甲皮のごとく厚さの薄いことが要求される皮革の製造には適していても、雄牛革からの底革のごとく、厚手の革から作る厚さが比較的厚いことを要求される皮製品の製造には向かないことは、皮のなめし業界の常識である。

V.G.Shapiro らは、Kosh.-Obuvn. Prom-st. の第 20 卷第 3 号第 29~30 頁(1978 年)および Chem. Abe. 第 8.8 卷の 171813 p (1978 年)に、チタン-ジルコニウムなめし用化合物を用いて靴の底革のなめしを行なうことについて開示し、場合によつては、得られた製品をさらにシンタンで処理できると述べている。

K.M.Zurabyan らは、ソ連特許第 561755 号明細書および Chem. Abe. 第 8.7 卷の 103388 h (1977 年)に、ビームハウス処理(beamhouse treatment)とハイド・ショルダー(hide shoulder)のなめし処理の方法について開示し、最初にクロム系なめし用組成物を用い、次に有機のなめし剤を用いている。このソ連の特許明細書の抄録によれば、有機のなめし剤としては、フェノール系成分を含む植物性なめし剤が使用されている。

靴用底革、ベルトおよび革紐ならびにパックおよびケースを製造するのに適する皮革の製造を、革を植物性のなめし剤組成物でなめし、そして場合により、なめし工程の最終段階で鉱物性のなめし剤および(または)シンタン類を用いて行なうこととは皮革をなめす技術分野における常用手段である。

本発明の一つの目的は、皮革製品が、従来技術によつては得られなかつたような性状の有利な組合せ、または総合的な改良—例えは、外観、肉厚感(fullness)、ひきしまり(strengh), 張破

性、弾性、耐磨耗性、引張り強度、加工の容易性、吸水性、吸油性、水抽出可能物質の含有量、耐化学薬品性、耐重壓性 (light-fastness) および耐熱性における改良の組合せによって特徴づけられるような靴の底革、ベルトおよび革紐ならびにバッグおよびケースの製造に適する皮革の改良されたなめし方法を提供することである。本発明の方法によつて改良された製品なめし革を提供することが、本発明の別の目的である。本発明の方法で製造した製品なめし革から、加工製品としての靴の底革、ベルト、革紐、バッグまたはケースを提供することも、本発明のさらに別の目的である。

当業者には明白であろうが、上記の目的は以下に説明する本発明により達成される。すなわち、本発明は、靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケース用に適当ななめし革を製造する多段階式なめし法であつて、

(1) 硫酸処理を施した皮革 (leather stock)、反し処理を施した皮革および石灰処理を施し

(2) 工程(1)からの皮革の出を1～3.3に設定および維持しながら、皮革が所望強度になめされるまで、ショルレンマー尺度 (Schorlemmer scale) で計算して0～4.5%の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物 (ジルコニウムなめし用化合物の量は、皮革の最初の湿潤重量を標準にして、成化物として計算して重量で約1.8～6.6%のジルコニウムとするに充分であること) からなる第2なめし用組成物を、皮革の最初の湿潤重量を標準にして5.5～20重量%を用いて皮革を処理し、

(3) 弱塩基の水溶液をなめし浴に加えて、段階(2)からのなめされた皮革を出3.5～5に中和し、そして

(4) 工程(3)からのなめされた皮革を水で洗浄し、場合によつては、洗浄されたなめし皮革を慣用の補助剤でさらに処理し、そしてなめされた皮革を常法によつて乾燥する各工程を、一連の水性なめし浴中において行なうことを特徴とするものである。

別の観点においては、本発明の方法によつて製

た皮革からなる群から選ばれる1枚の試験皮革を準備し、

(2) 工程(1)で準備された皮革の出を4.5～5.5に設定するようにし、

(3) 工程(2)からの皮革の出を4.5～5.5に設定および維持しながら、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸からなる群から選ばれる少くとも一員の大割合とアクリル酸のアルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキルエステルからなる群から選ばれる少くとも一員の小割合との混合物からなる群から選ばれる少くとも一員と一部酰化された乾性油とからなるモノマー混合物から重合したポリマーの水性分散液または溶液からなる第1なめし用組成物を、皮革の最初の湿潤重量を標準として1～50重量%を用いて、皮革に該組成物が浸透するまで皮革を処理し、

(4) 工程(3)からの皮革の出を1.5～3.3に調節して第1なめし用組成物を使い拂たし、かつ、次の第2なめし処理に最適の出を得るようにし、

達した、改良された製品なめし革により、本発明は特徴づけられる。

さらに別の観点においては、本発明の方法によつて製造した製品なめし革を材料とした、加工製品としての靴の底革、ベルト、革紐、バッグまたはケースにより、本発明は特徴づけられる。

意外であり、かつ、特異的なことであるが、なめし工程の種々の工程における慎重に制御された出条件の下において、皮革に対して多段階式なめし法を施し、その際、皮革の第1なめし処理を、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物のうちの少くとも1種の100%もしくは少くとも大割合、および場合により、アクリル酸のアルキルエステルとメタクリル酸のアルキルエステルとからなる群から選ばれる1種もしくはそれ以上のモノマーと一部酰化不飽和乾性油とを含むモノマー混合物から重合したポリマー性なめし剤の水性分散液または溶液からなる公知のなめし用組成物を用い、他は常法によつて行ない、次いで、第2なめし処理、すなわち再なめし (retanningage)

を、公知の塩基性なめし用組成物、特にショルレンマー尺度で0～4.5%、好ましくは約1%の塩基性度を有するジルコニウムなめし用化合物を用い、他は常法によつて行なうことが可能であることを発見した。

本明細書に用いる「原皮」という語は、常法によつて石灰剥け、臭し処理または酸剥け処理を行なつた動物の皮革を意味する。本発明の方法に用いられる物質の量および百分率は、使用する個々の原皮の水分の差異に合わせて、配載の範囲内で調節する。

本発明の方法に用いる原皮は、任意の公知動物皮革から導かれたものであつてよい。革(hide)は牛または馬革でよく、そして皮(skin)は羊皮、山羊皮および豚皮であつてよい。牛革を本発明の方法に用いるのが好ましい。屠牛(steer)の革を本発明の方法に用いるのが最も好ましい。

当技術分野において周知の方法により、水性分散液または浴液の形で、PH 4.5～5.5、好ましくは4.7～5.2に保たれた原皮に塗布または塗覆さ

ることにより、本発明の方法に使用される第1なめし用組成物は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との混合物、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸のうちの少くとも1種の大割合とアクリル酸のアルキルエステルおよびメタクリル酸のアルキルエステルのうちの少くとも1種の小割合との混合物からなる群から選ばれるモノマー混合物および一部硫化された不飽和乾性油から重合させた任意のポリマーまたはコポリマーであつてよい。本明細書においては、「大割合」および「小割合」という用語は、モノマー混合物の重量に対してそれぞれ50%をこえるか、50%に満たないかを意味する。第1なめし用組成物については、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と一部硫化された不飽和乾性油の少くとも1種とのコポリマーからなることが好ましく、このなめし用組成物は、前掲のRauによる米国特許第3408319号明細書に開示されている型のものである。このなめし用組成物の調製および用法に関する明細書の説明

項は、本明細書の一部として参照すべきである。最初の塗膜原皮の重量を基準にして、この第1なめし用組成物は1～5%重量分、好ましくは3.5～1.0重量分の量で使用する。組成物が完全に原皮に浸透するまで、この第1なめし用組成物に塗膜を形成させる。

当技術分野における周知の方法により、PHを1～3.3、好ましくは1.5～2に設定および維持しながら、第1なめし操作からの原皮に塗布または接触させることにより、本発明の方法で用いられる第2なめし用組成物は、ショルレンマー尺度で0～4.5%、好ましくは約1%の塩基性度を有する任意の塩基性なめし用組成物、好ましくは任意のジルコニウムなめし用化合物とすることができる。好ましいジルコニウムなめし用化合物は、原皮の最初の塗膜重量を基準にして、成形物として計算して約1.8～6.6重量分、好ましくは2.3～6.6重量分の量のジルコニウムとするに充分な量で用いる。第1なめし操作から得られる原皮は、所定の程度のなめしが得られるまで第2なめし用

組成物と接触させる。

前述した条件に関する臨界的限界条件を固く守り、かつ、なめし操作の順序に従うことにより、従来の植物性なめし操作で得られる製品における性能の総合的組合せを優越する、帆の底革、ベルトおよび革紐ならびにバッグおよびケースの製造に適する製品なめし革が製造される。

原皮をなめす目的の下に、本発明に用いる第1なめし剤は、約5～40重量分の濃度で水に溶解させる。ポリマーを調製した際の水性分散液または浴液からポリマーを分離する必要のないことはいうまでもない。このような分散液または浴液は、なめし処理に用いるに所要の濃度に調節するだけよい。塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウムのどき塩を、適当な緩衝剤と共に、いずれも慣用の濃度で第1なめし剤分散液または浴液に含有させて、第1なめし用組成物を得る。この第1なめし用組成物は、塗膜原皮の最初の重量を基準にして1～5%重量分、好ましくは3.5～1.0重量分とするに充分な量で、任意の適当な容器

(vessel)、例えば慣用のなめし用ドラム、BIN (bin)または槽(vat)内に入る。第1なめし用組成物の量は、第1なめし処理操作に用いる原皮が塩漬け処理されたものか、戻し処理されたものかによって変わることを理解すべきである。この第1なめし処理操作は、常法により、慣用温度で約4～24時間、なめし用容器内で攪拌またはタンブリング処理して行なう。次に、原皮を収納したなめし浴(または液)中に、適当な酸、例えば硫酸を加え、第1なめし用組成物を使い果たすまで得られた混合物を統けて攪拌し、それにより第1なめし用組成物を原皮中に最大限結合、すなわち「固定(set)」させる。

次に、第1なめし処理操作の終った原皮が収納されている容器に、第2なめし用組成物、好ましくはジルコニウムなめし用化合物を1回またはそれ以上に分けて添加する。この第2なめし処理は、所望の程度の最終なめし処理が得られるに要する時間をかけて、常法によつて容器を攪拌して行なう。

次に、例えは重炭酸ナトリウムのごとき強和な堿基または弱塩基の希薄水溶液を、原皮が入つてゐる第2なめし処理容器に添加して、第2なめし操作の終つた生成物を約3.5～5、すなわち原皮の自然pHまたは等電的(isoelectric) pH附近に中和する。

次に、充分になめし終つた原皮を水で完全に洗浄し、場合によつては、油およびかび防除剤(moldicide)で処理し、そして最後に常法による乾燥を行なつて、事後の加工処理に備える。

当業者が本発明を実施しやすいように、以下具体的な例をもつて本発明を説明するが、例中の単位および百分率は、特にない限り重量による。

#### 実施例

なめし容器中に、pH約1.5～1.75で完全溶解を有する屠牛革の丸ごとの塩漬け処理原皮を準備する。この容器中に、10重量%の塩化ナトリウム浴液、6重量%のBorax(商標名)浴液、および1重量%の酢酸ナトリウム浴液を含む強和(すなわち弱)アルカリ性緩衝水溶液を、最初の屠牛

原皮の塩漬重量を基準にして約200減量を加える。この混合物を約5時間攪きませた後、1夜(約15時間)貯蔵する。この処理を行なつた後、塩酸アルカリ性浴液による革の浸透率は100%であり、原皮のpHは約4.75、そしてなめし浴(または液)のpHは約6.5となる。

次に、前掲のRaaiによる米国特許第3408319号明細書に記載の方法により調整した硫化ヒマシ油約10重量部およびメタクリル酸約90重量部からなるモノマー混合物から重合したポリマーを含むポリマー性なめし用組成物の固形分40%浴液が、最初の屠牛原皮の塩漬重量を基準にして7.5%含まれている浴液をなめし用容器に加える。なめし用組成物が原皮中に完全に浸透するまで、約2時間この混合物を攪きませ、その間原皮のpHを約4.75～5、なめし浴(または液)のpHを約4.8に保つ。

次に、最初の屠牛革の塩漬重量を基準にして約1.5%の硫酸をなめし浴に加えて、液のpHを約2.8に調節し、それによりポリマー性の第1なめ

し剤を使い果たし、かつ、最後の第2なめし処理に接觸のpHを得る。

この後、硫化物として計算して53重量%のジルコニウムおよびショルレンマーブ液による強塩基性度が約0.6であるジルコニウム塩とするに充分な硫酸とを含む強酸ジルコニウムなめし用化合物を、最初の屠牛革の塩漬重量に対して1.2重量%用い、3等分してこれをなめし浴に添加し、一部なめされた屠牛原皮のpHを1.5～1.75に、またなめし浴(または液)のpHを約1.2に保つ。得られた混合物を約2時間攪拌し、次いで1夜(約15時間)貯蔵すると、一部なめしの終つた屠牛原皮に対する第2ジルコニウムなめし用組成物の浸透率は100%に達する。

次に、0.5%の重炭酸ナトリウムを含む水溶液を15分おきに注入することにより、最初の屠牛原皮の塩漬重量を基準にして8%の重炭酸ナトリウム水溶液を攪拌下のなめし浴に加えて、第2の最終なめしの終つた原皮の等電的pH附近まで該原皮を中和する。この最終圧縮につづき、中和され

耐摩耗性	+++
引張り強度	=
加工容易性	=
吸水性	++
水抽出性	+++
耐化学薬品性	++++
軽量堅固性	++++
稠密性	++

=…性能同等、+…性能向上度1度、++…同2度、+++…同3度、++++…同4度を示す。

上記の表から、本発明の方法による製品皮革が、外観、肉厚感、ひきしまり、柔軟性、引張り強度、加工容易性および吸水性において、従来技術の植物性なめし剤によつてなめされた製品皮革に匹敵していることがわかる。植物性のなめし剤による皮に比較して、本発明による皮革は稠密性において性状向上度として約2°を示す。植物性なめし剤による従来の皮革に比べ、本発明による製品皮革は、耐摩耗性および水抽出性（水で抽出した場合における水溶性成分流出による重量損失）における

たなめし用化合物をさらに1時間攪拌すると、最終なめし処理のすんだ革牛革のPHは3.75～4.25となり、そしてなめし浴（または液）のPHは約4となる。

最終なめしの終つた屠牛革を次に水で完全に洗浄し、油およびかび防除剤で処理してから常法によりクラスト（crust）乾燥を行なう。かくして得られた製品は、二次加工による靴の底革、ベルト、革紐、バッグおよびケースの製造に供することができる。

本発明の例示的方法により製造したこの完全になめし処理の終つた白色皮革と従来技術による植物性なめし工程によつてなめした屠牛革との性能比較を行なつた結果を次の表に示す。

性状	評価
外観	=
肉厚感〔やくよかさ (plumpness)〕	=
ひきしまり	=
柔軟性/弹性	=

て性状向上度5°を示す。また、本発明による製品皮革は、従来技術の植物性なめし剤によるものに比較して、耐化学薬品性および軽量堅固性における性状向上度が4°である。以上説明したことなく、従来技術による皮革に比べて優秀な品質を有する製品皮革が、本発明の方法を実施することによつて得られる。

代理人　一　二　三　四  
外四名

なお、本発明の別の態様においては、充分になめされた皮革製品は、第2の植物なめし用組成物として、(a)（硫酸で）酸化された硫酸アルミニウムなめし用化合物および(b)硫酸ジルコニウムなめし用化合物および酸化された硫酸アルミニウムの等モル混合物が、前記の如く使用された硫酸ジルコニウムなめし用化合物の当量用いられる以外は、前記で例示した本発明の方法によつて製造される。この態様により造られた製品は、前記で例示した本発明の方法によつて造られた充分になめされた皮革の性質と同じ性質を有している。

本発明の更に別の態様においては、第1のなめし用組成物として、出約4に中和されたメタクリル酸のポリマーを含む单量体組成物から重合されたポリマーの40多固体溶液の等モル量が使用される以外は、前記で例示した本発明の方法によつて製造される。この態様によつて造られた製品は、前記で例示した本発明の方法によつて造られた充分になめされた皮革の性質に匹敵する性質を有している。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**